

In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合催化剂的制备及其可见光催化性能的研究

张小伏, 吴兆才, 郭卓*

(沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 制备了氮掺杂石墨氮化碳(N-g-C₃N₄)负载Cd_{0.5}Zn_{0.5}S固溶体复合材料,并以此为基础复合另一种优秀的半导体催化剂In₂O₃制得In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄催化剂,通过三者的复合界面加速电子的传输和阻碍电子-空穴对的复合以提升光催化性能。通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线光电子能谱和X射线衍射对所制备的催化剂微观形貌和结构进行表征,利用电化学工作站进行瞬态光电流测试和气相色谱仪对产氢性能进行测试。结果表明,采用两步水热法制备得到较好分散的In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄复合催化剂;在In₂O₃和Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄质量比为4:10时具有最好的催化效果,产氢量为100.22 μmol,产氢速率为21.760 μmol/h,说明In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄复合光催化剂有较好电荷载体的快速迁移能力及稳定性。

关键词: 镉锌硫;氮掺杂氮化碳;光催化;氧化铜

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)07-0202-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.07.038

Preparation of In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ composite catalyst and study on its visible photocatalytic performance

ZHANG Xiao-fu, WU Zhao-cai, GUO Zhuo*

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: A nitrogen-doped graphite carbon nitride (N-g-C₃N₄) supported Cd_{0.5}Zn_{0.5}S solid solution composite heterostructure is prepared, and is used to composite In₂O₃, another excellent semiconductor catalyst, to prepare In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ catalyst. The catalytic performance is improved by accelerating electron transport and hindering the recombination of electron-hole pairs through the composite interface of the three substances. By means of scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction, the microscopic morphology and structure of the prepared catalyst are characterized, and the transient photocurrent test and gas chromatography are employed to test the hydrogen production performance by electrochemical workstation. It is verified that a well-dispersed indium oxide/cadmium zinc sulfur group/nitrogen-doped graphite carbon nitride (In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄) composite catalyst is prepared by two-step hydrothermal method. The catalyst exhibits the best catalytic effect when the mass ratio of In₂O₃ to Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ is 4:10, over which the hydrogen production rate is 100.22 μmol, and the hydrogen production rate is 21.760 μmol · h⁻¹, indicating that In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ composite photocatalyst has a good rapid migration ability of charge support and a good stability.

Key words: cadmium zinc sulfur; nitrogen doped carbon nitride; photocatalysis; indium oxide

金属氧化物由于其高的表面反应活性、合适的间隙尺寸、不同的阳离子配位和可实现的多种氧化态而成为催化研究的重点。研究者将金属氧化物引入g-C₃N₄中以构造异质结构,不仅可以改变光催化过程中电荷转移和聚集的方式,还可以抑制电子-空穴对的重组^[1-9]。由金属In元素(如In₂O₃)形成的氧化物是一种新型的n型半导体材料,其带隙宽度更宽、电阻率更小、催化活性更高,并且已在该领域中得到广泛使用^[10-18]。如Shanker等^[19]将掺锡的In₂O₃纳米晶体(NCs)引入g-C₃N₄纳米片上,以增强水的光电化学还原作用;Zhou等^[20]制备了In₂O₃/S掺杂的g-C₃N₄异质结复合材料,以此来增强光催化活性。在所研究的制备方法中均是通过

水热法使用硝酸铜或直接使用In₂O₃纳米晶体颗粒来掺杂或负载到g-C₃N₄上来增强光催化活性^[21-27],这种修饰在一定程度上提高了单体g-C₃N₄的催化活性。但是这种修饰通常缺少用于电子传输的通道,而且不能有效地加速光生电子的转移并抑制电子-空穴对的复合,使得在效率和稳定性方面存在问题。

鉴于此,笔者将前述制备的Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄复合光催化剂上负载In₂O₃,以期通过三者的协同作用获得更好的催化性能。将In₂O₃加载到异质结构的Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄复合光催化剂的表面上,借助In₂O₃来帮助电子传输,三者的复合界面使得光生载流子与空穴能快速分离,从而使光电子在Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄和In₂O₃之间快速转移,

收稿日期:2022-08-30;修回日期:2023-05-12

作者简介:张小伏(1994-),男,硕士研究生,研究方向为光催化,2829153556@qq.com;郭卓(1975-),女,博士,教授,研究方向为光催化,通讯联系人,guozhuochina@syuct.edu.cn。

同时,有效地抑制了电子-空穴对重组并增强光催化氢释放活性。

1 实验材料和方法

实验流程如图 1 所示。

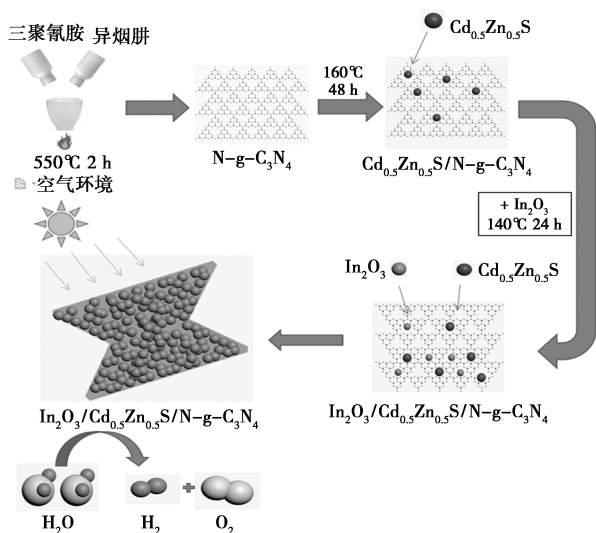


图 1 实验流程图

1.1 化学品和试剂

氯化镉 [$\text{Cd}(\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]、乙酸锌 [$\text{Zn}(\text{Ac}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]、硫化钠 (Na_2S)、三聚氰胺 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)、异烟肼 ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$)、硝酸铟 ($\text{InN}_3\text{O}_9 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 中国上海阿拉丁有限公司生产; 碳酸氢钠 (NaOH)、异丙醇 [$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$], 国药集团化学试剂有限公司生产; N,N -二甲基甲酰胺 [$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$]、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、甘油 [$\text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$]、硫酸钠 (Na_2SO_4)、亚硫酸钠 (Na_2SO_3), 天津大茂化学试剂厂生产; 三乙醇胺 ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$), 沈阳试剂厂生产; 萘酚溶液, 美国杜邦公司生产; 实验用水均通过微孔系统纯化。所有化学品和试剂均从商业供应商处获得, 没有进一步的纯化。

1.2 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的制备

将 4 g 三聚氰胺放入陶瓷坩埚中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热到 550°C 并保温 2 h。冷却至室温后, 将制得的产物加入到装有 1 L 去离子水的烧杯中, 将悬浮液剧烈搅拌 24 h, 随后, 通过真空抽滤获得产物。最后, 将其在真空环境下 60°C 干燥 6 h, 得到淡黄色粉末 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$, 见图 2。

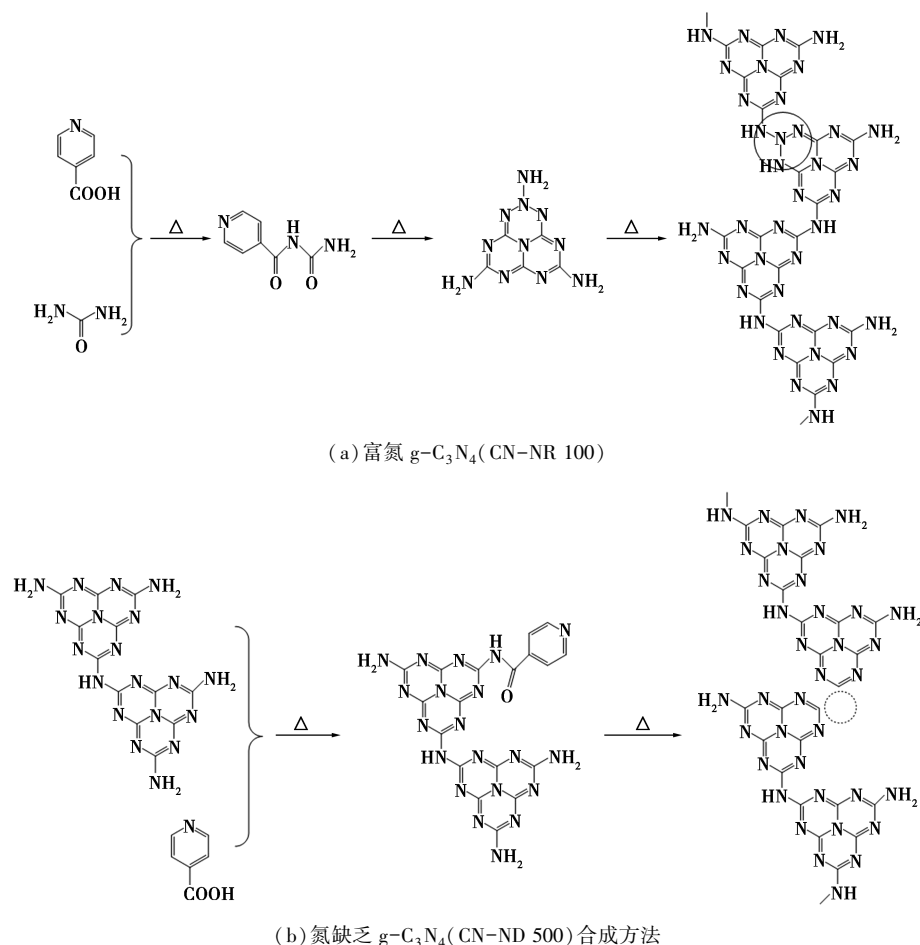


图 2 富氮 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ (CN-NR 100) 及氮缺乏 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ (CN-ND 500) 合成方法

1.3 N-g-C₃N₄ 的制备

将 4 g 三聚氰胺和 0.3 g 异烟肼放入陶瓷坩埚中,以 5℃/min 的加热速率加热至 550℃ 保温 2 h。冷却至室温后,将制得的产物加入到装有 1 L 去离子水的烧杯中,将悬浮液剧烈搅拌 24 h,随后,通过真空抽滤获得产物。最后,将其在真空环境下 60℃ 干燥 6 h,得到深黄色粉末 N-g-C₃N₄。

1.4 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米粒子的制备

将 2.5 mmol Cd(Cl)₂·2H₂O 和 2.5 mmol Zn(Ac₂)·2H₂O 分散在 50 mL 去离子水中,并搅拌 5 min。然后加入 10 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 Na₂S 溶液,剧烈搅拌 30 min 后装入 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中。将反应釜放在 160℃ 的真空干燥箱中反应 16 h,反应结束后用去离子水和乙醇洗涤数次,在真空环境下 60℃ 干燥 12 h,得到黄色粉末 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S。

1.5 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合材料的制备

按质量比分别为 1:1、1:2、1:3 和 1:4 称取制备的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S 纳米粒子和 N-g-C₃N₄,分散在 15 mL 去离子水、15 mL 乙醇和 5 mL 甘油的混合溶液中,超声处理 30 min 后装入 100 mL 内衬为聚四氟乙烯的高压反应釜中。将高压反应釜放入干燥箱中,反应温度为 160℃,反应时间为 48 h,反应结束后用去离子水和乙醇洗涤数次,在真空环境下 60℃ 干燥 12 h,得到黄色粉末 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ = 1:X (X 为 1,2,3,4)。

1.6 In₂O₃ 纳米粒子的制备

将 1.4 mmol 硝酸铟和 2.4 mmol 柠檬酸钠加入 90 mL 去离子水中,搅拌 30 min 后将 3.5 mmol 尿素溶解于以上的水溶液中。搅拌 30 min 后得到均匀溶液转移到 150 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,并在自身压力下于 140℃ 的烘箱中加热 24 h。通过离心收集白色 In(OH)₃ 前体,用水和乙醇连续冲洗 2 次,然后在 70℃ 直接干燥。为了获得纯 In₂O₃ 纳米球,最终将干燥的前驱体在空气中以 2℃/min 的升温速率升温到 200℃ 并在此温度下煅烧 2 h。

1.7 In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合催化剂的制备

将 In₂O₃ 和上述制备好的 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ = 1:3 复合催化剂按照质量比为 2:10、3:10、4:10 和 5:10 称量好后,倒入 15 mL 去离子水、15 mL 乙醇和 5 mL 甘油的混合溶液中,超声处理 30 min 后,倒入 100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,

并在 140℃ 的烘箱中加热 24 h。然后通过离心收集 In₂O₃/Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ 复合催化剂。用水和乙醇连续冲洗 2 次,然后在 70℃ 环境下真空干燥 12 h。得到的样品记为 In₂O₃:Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/N-g-C₃N₄ = X:10,其中 X 分别为 2,3,4,5。

1.8 工作电极的制备

将 20 mg 样品、20 μL 异丙醇、5 μL 萘酚和 300 μL 去离子水加入到研钵中,研磨 30 min 以获得均匀的黏稠状混合物。然后将混合物涂覆在导电玻璃(FTO)上,涂覆面积约为 1 cm²。自然晾干后,将工作电极置于流动的氮气气氛下,在 350℃ 下退火 30 min 以除去杂质。

1.9 材料的结构表征

利用丹东通达科技有限公司生产的 TD-3500 型 X 射线衍射仪对样品的晶相结构进行表征和分析,以铜靶(Cu, λ = 0.154 18 Å)为光源,衍射角以 9.6°/min 的速度从 5° 升至 80°。管电压为 30 kV,管电流为 20 mA。利用日本 Hitachi 公司生产的 S-4800 型扫描电子显微镜对所制备样品的微观形貌进行表征。利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6700F 型能量色散 X 射线光谱仪对样品的元素含量及分布进行表征。利用日本 Hitachi 公司生产的 H-600 型透射电子显微镜对制备样品的微观结构进行表征。利用美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪对样品的元素及价态进行分析。

1.10 材料的光电化学测试

光电流测试由瑞士万通生产的 PGSTAT 302N Autolab 电化学工作站完成。采用三电极体系,其中参比电极是饱和甘汞电极(Ag/AgCl),对比电极是铂电极,工作电极是负载所制备催化剂的导电玻璃衬底的薄膜电极,电解液为 0.2 mol/L Na₂SO₄。光源为北京泊菲莱公司的 Xe 灯,光强强度调整为 100 mW/cm²,采用 420 nm 滤光片过滤掉 420 nm 以下波长的光。样品的瞬态光电流响应(*i-t*)在偏压为 0.2 V(vs. Ag/AgCl)时进行测试。

1.11 材料的光催化水分解析氢测试

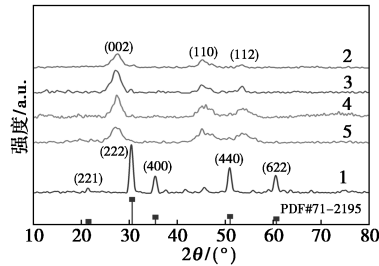
在与封闭的玻璃气体系统相连接的顶部辐照式反应器中进行光催化析氢测试。将 300 W 氙灯(北京泊菲莱公司生产)作为反应光源,并利用 420 nm 滤光片除去紫外光得到可见光。将 50 mg 样品倒入 100 mL 含有 0.25 mol/L Na₂S 和 0.35 mol/L Na₂SO₃ 的混合溶液中,超声 30 min 以使催化剂分散均匀,其中,Na₂S 和 Na₂SO₃ 作为空穴清除剂。将反应装

置进行 30 min 的抽真空处理,在连续搅拌下对混合物进行光照,并用水冷却过滤器将反应温度保持在约 9°C 。采用气相色谱(GC2014)测定 H_2 的产量。

2 实验结果与讨论

2.1 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 分析

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图如图 3 所示。



1— In_2O_3 ; 2— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4=2:10$;

3— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4=3:10$;

4— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4=4:10$;

5— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4=5:10$ (均为质量比)

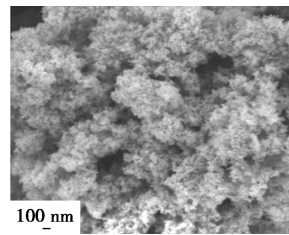
图 3 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图

从图 3 中可以看出,纯 In_2O_3 在 21.5° 、 30.6° 、 35.5° 、 50.9° 和 60.7° 处显示 5 个峰,分别对应 In_2O_3 的(2 1 1)、(2 2 2)、(4 0 0)、(4 4 0)和(6 2 2)晶面(JCPDS No. 71-2195)^[28-29]。观察复合材料的 XRD 图可以清楚的发现,复合材料在 27.21° (0 0 2)、 45.16° (1 1 0)和 53.4° (1 1 2)分别存在特征峰,分别对应纯 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 的 3 个特征峰,与前文的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的峰位相对应,同时峰位没有偏移,说明 In_2O_3 并没有进入到 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的结构单元中,而是通过水热的方法负载到 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 表面上;在 30.6° 有 In_2O_3 的(222)晶面衍射峰,而 21.5° 、 35.5° 和 60.7° 三处的特征峰则不明显,原因是 In_2O_3 的负载量相对较小,被 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 的 XRD 图像所掩盖。可以通过后文中 SEM、EDS 和 TEM 分析发现 In_2O_3 的存在。

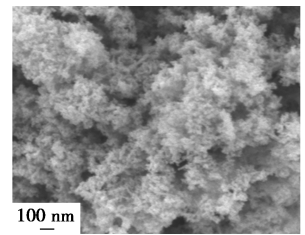
2.2 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 和 EDS 分析

In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 及 EDS 图如图 4 所示。

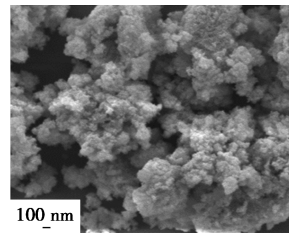
从图 4(a)、图 4(b)中可以看到清晰的颗粒状 In_2O_3 ;从图 4(c)~图 4(f)中可以看出, $\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 依旧展现的是块状堆叠态,颗粒状的 In_2O_3 和小球状的 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 分散在 $\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 表面,从下面的 TEM 图像可以佐证这一点。从图 4(g)~图 4(n)中



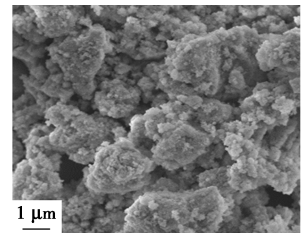
(a) In_2O_3 的 SEM 图



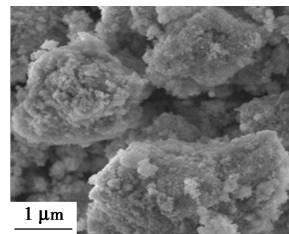
(b) In_2O_3 的 SEM 图



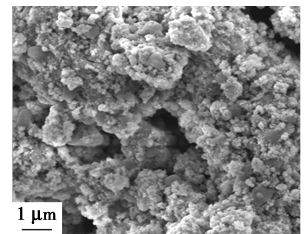
(c) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图



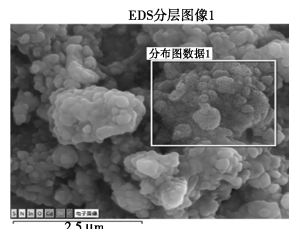
(d) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图



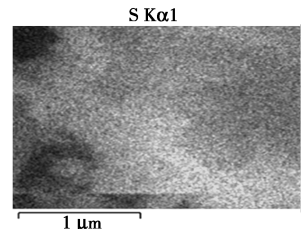
(e) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图



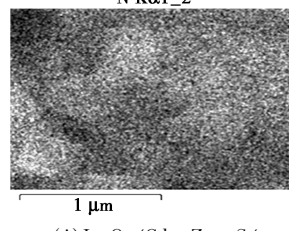
(f) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图



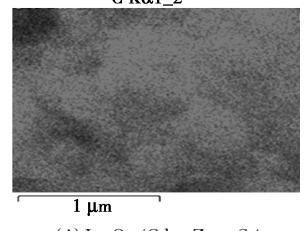
(g) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的选区 EDS 图



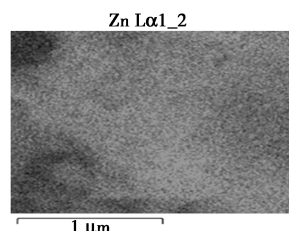
(h) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的面扫描 S 分布图



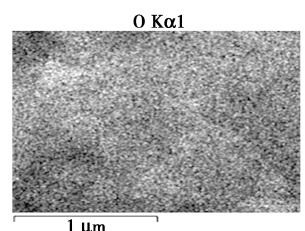
(i) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的面扫描 N 分布图



(j) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的面扫描 C 分布图



(k) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的面扫描 Zn 分布图



(l) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的面扫描 O 分布图

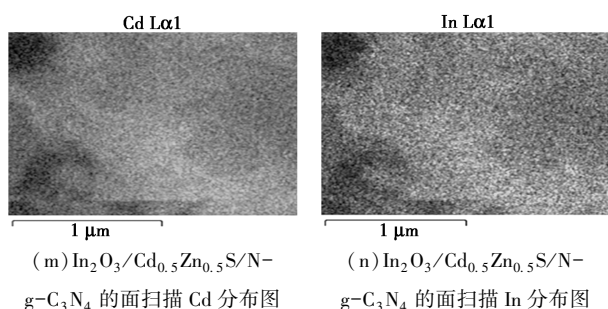


图 4 In_2O_3 、 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 及 EDS 图

可以看出, In_2O_3 和 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 分散较好。综合 SEM 和 EDS 的结果可以证明成功合成了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂。

2.3 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 分析

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图如图 5 所示。

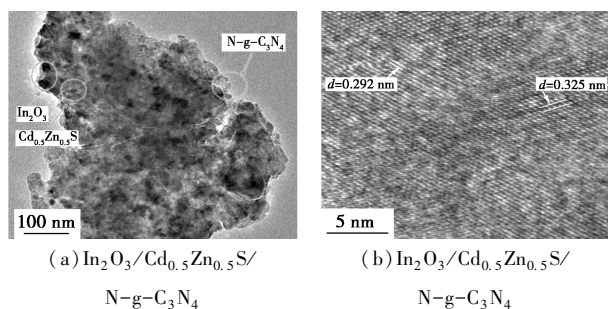


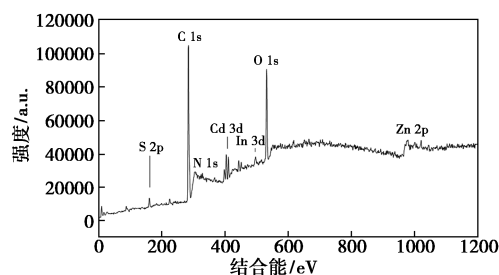
图 5 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 TEM 图

从图 5 可以观察具有皱褶丝绸状边缘的 $\text{N-g-C}_3\text{N}_4$, 同时也能看到直径约为 30~50 nm 的 In_2O_3 粒子和 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 粒子成功地散布在 $\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的表面, 证明 In_2O_3 粒子和 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 粒子成功负载到了 $\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 上, 这三者结合后的复合界面在光催化中起着加速光生电子迁移的重要作用。从图 6 (b) 中可以看出, 间距为 0.292 nm 的晶格条纹是 In_2O_3 的 (2 2 2) 平面^[29], 间距为 0.325 nm 的晶格条纹是 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ 固溶体中的 (111) 晶面^[30]。结合 TEM 的结果证实, 成功合成了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂。

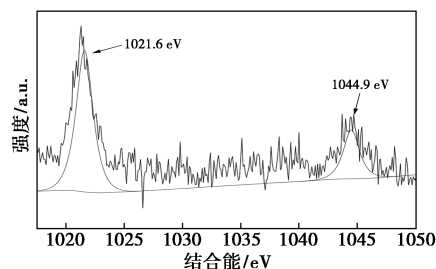
2.4 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 分析

通过 XPS 测量了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的表面元素化学态, 如图 6 所示。

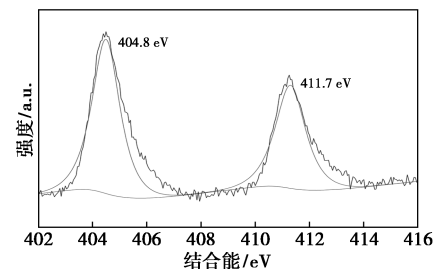
从图 6(a) 中可以看到 In、O、Cd、Zn、S、C 和 N 元素的存在。从图 6(b) 中可以看出, 1021.6 eV 和 1044.9 eV 处的 2 个峰分别属于 $\text{Zn}2\text{p}_{3/2}$ 和 $\text{Zn}2\text{p}_{1/2}$ 。从图 6(c) 中可以看出, Cd3d 光谱在 404.8 eV 和 411.7 eV 处出现了 2 个峰, 分别对应 $\text{Cd}3\text{d}_{5/2}$ 和



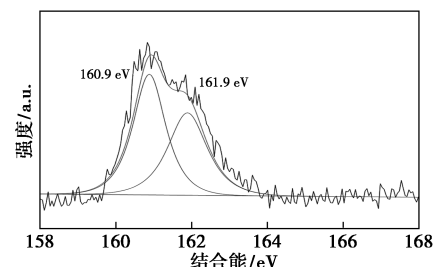
(a) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 总谱图



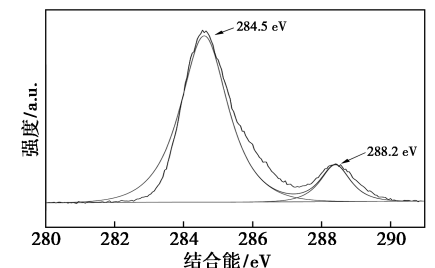
(b) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 Zn2p 谱图



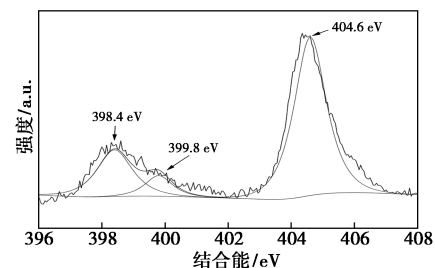
(c) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 Cd3d 谱图



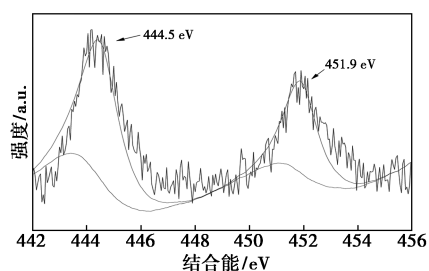
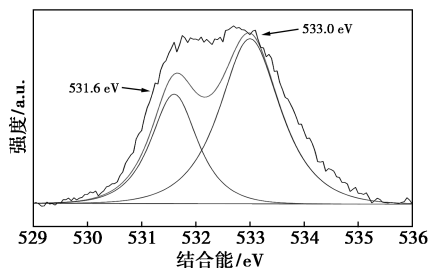
(d) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 S2p 总谱图



(e) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 C1s 谱图



(f) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的 N1s 谱图

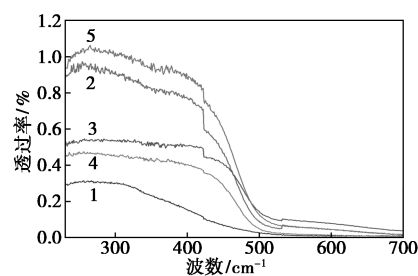
(g) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 In3d 谱图(h) $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 O1s 谱图图6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 分析

$\text{Cd}3d_{3/2}$ 。从图6(d)中可以看出,160.9 eV和161.9 eV处的峰归结于S2p的峰,由此可知, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料中的Zn2p光谱、Cd3d光谱和S2p光谱能与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料中的Zn2p光谱、Cd3d光谱和S2p光谱相对应。从图6(e)中可以看出,C1s光谱中284.5 eV的峰来自N-g-C₃N₄中的标准参考碳,而后面的288.2 eV峰则是来自N-g-C₃N₄中的含N环的C原子(C—N=C)^[30]。从图6(f)中可以看出,N1s光谱中观察到3个峰分别为398.4、399.8 eV和404.6 eV。在398.4 eV处的峰分配给sp²杂化氮(C=N—C),而在399.8 eV处的小峰和404.6 eV的峰则较为复杂,399.8 eV处的小峰对应g-C₃N₄中的桥接N(N—(C)₃),404.6 eV处的峰归属于N-g-C₃N₄中的N—N键。与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的C1s光谱和N1s光谱进行对比发现, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的N1s光谱相较于 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的N1s光谱出现了向结合能降低方向偏移的情况, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的C1s光谱中284.5 eV处的峰没有发生偏移,而288.2 eV处的峰相较于 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的C1s光谱中对应位置的峰($\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的C1s光谱对应峰位是288.1 eV)出现了向结合能提高的方向偏移。出现这个情况的原因是N-g-C₃N₄中的掺杂氮与其他元素发生了相互作用导致结合能降低,由于引入电负性较强的氮后,使得g-C₃N₄局部氮原子增加,而电负性强的原子吸引电子的能力越强,使得氮原子电子密度增加,结合能增

强,从而出现氮的结合能向高方向偏移的现象。根据该理论,在引入 In_2O_3 之后,掺杂氮与铜离子发生相互作用导致氮原子周围电子密度降低,所以出现了氮结合能降低的情况,同时C1s出现向结合能升高的情况,这也佐证了是掺杂氮与铜发生了作用,使得g-C₃N₄原本局部增加的氮有一定降低,C的电子密度得以增加,所以结合能增加。并且对比前文的XPS图像可以发现,虽然 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的N1s光谱出现了往结合能降低方向偏移的现象,但是并没有偏移到和纯g-C₃N₄的N1s谱一样,所以 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 中依旧存在大量N-g-C₃N₄,只有极少一部分的掺杂氮与铜发生了相互作用。从图6(g)中可以看出,在444.5 eV和451.9 eV处的2个峰分别属于In3d 5/2和In3d 3/2^[31]。更重要的是,目前已报道的 In_2O_3 的In3d光谱的2个峰位分别是439.9 eV和451.6 eV^[32],该In3d光谱与已报道的In3d光谱相比,样品中位于444.5 eV(In 3d 5/2)和451.9 eV(In 3d 3/2)的这2个峰出现了向结合能增加的方向偏移的情况,结合前述N1s出现的变化可以得出,N原子和In原子结合形成In—N键^[32]。此外,从图6(h)中可以看出,位于531.6 eV和533 eV处的2个峰归因于In—O—In(晶格)和氧缺陷(O缺陷)^[33]。因此,结合XRD表征结果可以确认 In_2O_3 已成功加载到 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 上。

2.5 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的紫外分析

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的紫外分析光谱图如图7所示。



1— In_2O_3 ; 2—0.2 mmol $\text{In}_2\text{O}_3-\text{CdZnS}$;
3—0.3 mmol $\text{In}_2\text{O}_3-\text{CdZnS}$; 4—0.4 mmol $\text{In}_2\text{O}_3-\text{CdZnS}$;
5—0.5 mmol $\text{In}_2\text{O}_3-\text{CdZnS}$

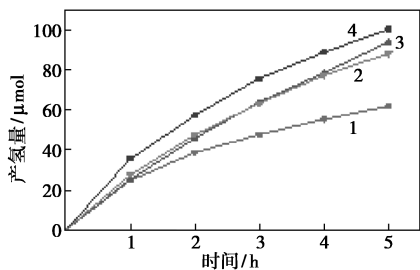
图7 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的紫外分析光谱图

从图7中可以看出,纯 In_2O_3 表现出较强的本征吸收。所制备的 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{CdZnS}$ 复合光催化剂相对于纯 In_2O_3 有更强的紫外吸收性能,而且也有较大幅度的红移,并进入可见光区,且吸收强度也明显增

大。随着所制备的 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdZnS}$ 复合光催化剂浓度增大,紫外吸收性能也随之减弱。物质的量为 0.5 mmol $\text{In}_2\text{O}_3\text{-CdZnS}$ 紫外吸收性能最强。同样的能级随着浓度的减小逐渐增大。

2.6 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的产氢分析

$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的产氢量如图 8 所示, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的产氢速率如表 1 所示。



1— In_2O_3 ; 2— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4=2:10$;
3— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4=3:10$;
4— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4=4:10$;
5— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4=5:10$ (均为质量比)

图 8 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的产氢量

表 1 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的产氢速率

In_2O_3 与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 质量比	产氢速率/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})$
2:10	11.796
3:10	21.760
4:10	18.482
5:10	17.305

从图 8 中可以看出,随着负载 In_2O_3 的量不断提高,5 h 产氢量逐渐提高,在 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 质量比为 4:10 时产氢量最高,达到了 $100.22 \mu\text{mol}$,与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 产氢量 $95.22 \mu\text{mol}$ 相比有一定的提高。由表 1 中可以看出,随着引入 In_2O_3 的量不断提高,产氢速率也随之提高,在 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 质量比为 4:10 时产氢速率达到最大,为 $21.76 \mu\text{mol}/\text{h}$,与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 最高产氢速率 $20.431 \mu\text{mol}/\text{h}$ 相比, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的光催化制氢速率有一定的提高,说明负载 In_2O_3 有助于增加催化剂的活性。增强光催化活性的原因有以下两个:① In_2O_3 纳米球可以积累和存储大量电子,并且可以吸附水分子更快地参与反应;②异质结的构造使光生电荷在内部电场的帮助下从 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 表面迅速转移到 In_2O_3 表面,这有助于有

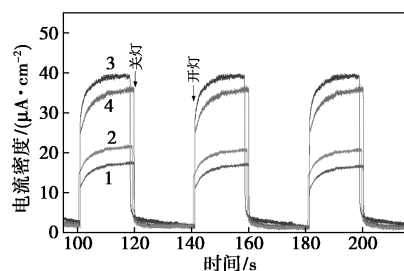
效分离电子-空穴对。另外,随着 In_2O_3 的比例增加,光催化氢复合材料的催化活性逐渐提高,在 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 质量比为 4:10 时光催化制氢速率达到了最大,为 $21.76 \mu\text{mol}/\text{h}$ 。但是随着 In_2O_3 含量的进一步增加,其光催化性能反而减弱,原因是过量的 In_2O_3 成为电子-空穴的重组中心并加速电子-空穴的重组,导致 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 表面产生的电荷减少,从而降低了催化活性,因此,负载适当质量的 In_2O_3 可以有效地增强光催化活性。为了验证催化剂的稳定性,对样品进行了循环测试,结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出,循环 5 次后催化剂的产氢速率相较之前没有明显的下降,表明 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 催化剂稳定性较好。

表 2 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的循环性能测试

循环次数	产氢速率/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1})$
1	21.658
2	21.575
3	21.601
4	21.459
5	21.521

2.7 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的光电流测试

光催化过程涉及电子-空穴的分离和重组过程。因此,对样品进行了表面光电流测试。在光照射下,大量光生电子和空穴从催化剂内部移动到表面并引起光电流的变化。瞬态光电流测试结果如图 9 所示。



1— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{C}_3\text{N}_4=2:10$;
2— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{C}_3\text{N}_4=3:10$;
3— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{C}_3\text{N}_4=4:10$;
4— $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{C}_3\text{N}_4=5:10$

图 9 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N-g-C}_3\text{N}_4$ 的瞬态光电流测试

根据光电流变化确定材料在光下产生和转移电子的速度,从图 9 中可以看出,在黑暗条件下,各样

品的光电流基本都在 $0 \mu\text{A}$ 左右。当打开光电源, 光电流迅速上升并基本保持稳定。说明随着光强的增加, 催化剂表现出更良好的电子转移速度。同时, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 质量比为 $X:10$ 与 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 进行对比分析发现, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的光电流响应明显强于 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 电极。在黑暗环境中, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 没有光电流响应, 因为没有电子和空穴被激发, 当可见光开始照射时, $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的表面光电流开始迅速上升, 说明光电子被激发, 在三者的界面快速发生电子-空穴的分离。随着 In_2O_3 含量的提高, 电流密度逐渐增大, 在 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 质量比为 $4:10$ 时达到最大, 说明三者的复合界面充分发挥分离电子-空穴的作用, 并且加速电子传输。但是随着 In_2O_3 含量的进一步提高, 电流密度有所下降, 这是因为较多的 In_2O_3 反而成为电子-空穴重组的中心, 导致表面电荷变少, 从而出现光电流下降的情况。综合产氢测试和瞬态光电流可以发现, 适当质量的 In_2O_3 有助于提高催化活性。

3 结论

采用先制备 In_2O_3 粒子后通过水热复合的方法制备了较好分散的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合催化剂, 通过结构表征发现, 在 $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 负载 In_2O_3 后三者形成的复合界面可以促进电子-空穴的分离, 抑制电荷载流子的重组和加速光电子的迁移, 协同增强光催化活性。在 $m(\text{In}_2\text{O}_3)/m(\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{N}-\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4) = 4:10$ 时获得了最好的催化效果, 产氢量达到了 $100.22 \mu\text{mol}$, 产氢速率达到了 $21.760 \mu\text{mol}/\text{h}$, 并且具有较好的稳定性, 在 5 次循环后性能没有显著的下降。

参考文献

- [1] Tang J, Guo R, Zhou W, *et al.* Ball-flower like $\text{NiO}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ heterojunction for efficient visible light photocatalytic CO_2 reduction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237(8): 802-810.
- [2] Shanker G S, Panchal R A, Ogale S, *et al.* $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4:\text{Sn}$ -doped In_2O_3 (ITO) nanocomposite for photoelectrochemical reduction of water using solar light [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 285(4): 121-187.
- [3] Li Yan, Jian Liang, Mao qinyi, *et al.* Build $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ heterojunction photocatalytic complete oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde [J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2021, 72(8): 4166-4176.
- [4] Liu Shuai, Li Xuelei, Wang shuotian, *et al.* CeO_2 modified $\text{WO}_3/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ photocatalytic oxidation desulfurization performance [J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2020, 71(4): 1618-1626.
- [5] Wang A, Dai D, Li S, *et al.* Synthesis of novel $\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}-\text{CdO} \cdot 5\text{ZnO} \cdot 5\text{S}$ composites with significantly improved photocatalytic hydrogen evolution performance under visible-light illumination [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(16): 8188-8196.
- [6] She H, Sun Y, Li S, *et al.* Synthesis of non-noble metal nickel doped sulfide solid solution for improved photocatalytic performance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245(1): 439-447.
- [7] She H, Ma X, Zhao Z, *et al.* Preparation of $\text{Zn}_{0.5}\text{Cd}_{0.5}\text{S}/\text{nickel acetate hydroxide}$ composite for ameliorated water splitting performance under visible light [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 489(SEP.30): 420-426.
- [8] Chen Kelong, Huang Jianhua. $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-\text{CdS}-\text{NiS}_2$ preparation of composite nanotubes and visible light photocatalytic decomposition of water to hydrogen [J]. *Journal of chemical engineering*, 2020, 71(1): 397-408.
- [9] He Zhiqiao, Chen Jinping, Tong Lili, *et al.* $\text{BiOCl}/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ heterojunction catalyst visible light catalytic reduction of CO_2 [J]. *Journal of chemical engineering*, 2016, 67(11): 4634-4642.
- [10] Zhou P, Meng X, Sun T. Facile fabrication of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{S}$ -doped $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ heterojunction hybrids for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Materials Letters*, 2019, 261(1): 127-159.
- [11] Liu B, Xu Y, Li K, *et al.* Pd-catalyzed reaction-producing intermediate S on a $\text{Pd}/\text{In}_2\text{O}_3$ surface: A key to achieve the enhanced CS_2 -sensing performances [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16838-16846.
- [12] Bo C, Peng T, Mao J, *et al.* Graphitic carbon nitride $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4-\text{Pt}-\text{TiO}_2$ nanocomposite as an efficient photocatalyst for hydrogen production under visible light irradiation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(48): 16745-16752.
- [13] Zhang P, Song T, Wang T, *et al.* Fabrication of a non-semiconductor photocatalytic system using dendrite-like plasmonic CuNi bimetal combined with a reduced graphene oxide nanosheet for near-infrared photocatalytic H_2 evolution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(11): 22772-22781.
- [14] Mao L, Ba Q, Shuang L, *et al.* Pt-Nix alloy nanoparticles: A new strategy for cocatalyst design on a CdS surface for photo-catalytic hydrogen generation [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(1): 31529-31537.
- [15] Li Peishen, Zhou Ziang, Wang Qiang, *et al.* Visible-light-driven nitrogen fixation catalyzed by $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{Br}$ nanostructures: Enhanced performance by oxygen vacancies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 22(28): 14-54.
- [16] Raja R, Sudhagar P, Devadoss A, *et al.* Pt-free solar driven photoelectrochemical hydrogen fuel generation using 1T MoS_2 co-catalyst assembled $\text{CdS QDs}/\text{TiO}_2$ photoelectrode [J]. *Chemical Communications*, 2014, 51(3): 522-525.
- [17] Zhang Jin, pan Zihao, Yang Ying, *et al.* $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnIn}_2\text{S}$ construction of hybrid system and its photocatalytic nitrogen fixation efficiency [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(2): 265-275.
- [18] Liu X, Zhang L, Y Li, *et al.* A novel heterostructure coupling MOF-

- derived fluffy porous indium oxide with g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 13 (3): 78-111.
- [19] Shanker G S, Panchal R A, Ogale S, *et al.* g-C₃N₄:Sn-doped In₂O₃ (ITO) nanocomposite for photoelectrochemical reduction of water using solar light [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 28 (5): 121-187.
- [20] Zhou P, Meng X, Sun T. Facile fabrication of In₂O₃/S-doped g-C₃N₄ heterojunction hybrids for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Materials Letters*, 2019, 26 (1): 127-159.
- [21] Ji A, Qx A, Ji A, *et al.* Ultrathin 2D/2D WO₃/g-C₃N₄ step-scheme H₂-production photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 24(3): 556-565.
- [22] Wang A, Dai D, Li S, *et al.* Synthesis of novel Co_xMo_{1-x}S-Cd_{0.5}Zn_{0.5}S composites with significantly improved photocatalytic hydrogen evolution performance under visible-light illumination [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44 (16): 8188-8196.
- [23] Han C, Zhang T, Cai Q, *et al.* 0D CoP cocatalyst/2D g-C₃N₄ nanosheets: An efficient photocatalyst for promoting photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 10(2): 5484-5493.
- [24] Yuan Y J, Wang P, Li Z, *et al.* The role of bandgap and interface in enhancing photocatalytic H₂ generation activity of 2D-2D black phosphorus/MoS₂ photocatalyst [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 24(2): 1-8.
- [25] Zheng N C, Ouyang T, Chen Y, *et al.* Ultrathin CdS shell sensitized hollow S-doped CeO₂ spheres for efficient visible-light photocatalysis [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9(9): 1357-1364.
- [26] Yu J, Hai Y, Cheng B, *et al.* Enhanced Photocatalytic H₂-Production Activity of TiO₂ by Ni(OH)₂ Cluster Modification [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(11): 1112-1176.
- [27] Dekrafft K E, Cheng W, Lin W, *et al.* Metal-organic framework templated synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposite for hydrogen production [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(15): 678-711.
- [28] Shanker G S, Panchal R A, Ogale S, *et al.* g-C₃N₄:Sn-doped In₂O₃ (ITO) nanocomposite for photoelectrochemical reduction of water using solar light [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 28 (5): 121-187.
- [29] Zhou P, Meng X, Sun T. Facile fabrication of In₂O₃/S-doped g-C₃N₄ heterojunction hybrids for enhanced visible-light photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Materials Letters*, 2019, 26 (1): 127-159.
- [30] Xue, Wenhua, Xiaoyun, *et al.* Novel reduced graphene oxide-supported Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction photocatalyst for enhanced hydrogen evolution [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 447: 783-794.
- [31] Liu B, Xu Y, Li K, *et al.* Pd-catalyzed reaction-producing intermediate S on a Pd/In₂O₃ surface: A key to achieve the enhanced CS₂-sensing performances [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16838-16846.
- [32] Liu X, Zhang L, Y Li, *et al.* A novel heterostructure coupling MOF-derived fluffy porous indium oxide with g-C₃N₄ for enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 13 (3): 78-111.
- [33] Jabeen S, Iqbal J, Arshad A, *et al.* Heterojunction formation in In₂O₃-NiO nanocomposites: Towards high specific capacitance [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 84(2): 155-184. ■

(上接第 201 页)

(2) 利用 10 μm 微孔曝气器实现了微米级气泡分散, 微气泡的直径主要为 30~100 μm, 且气泡尺寸分布均匀, 相界面面积较普通鼓泡反应器增大约 300 倍, 在相同鼓气流量情况下液相中的气含率增高了约 5%。

(3) 在微气泡强化的实验条件下, MX 氧化时间为 5 h, MX 转化率可达 60%, MTA 生成率达 45%, 明显提高了氧化反应的效率和 MTA 的生成率。

(4) 增大压力有利于微气泡强化作用下氧化反应速率的提高, 但反应压力 > 300 MPa 后反应液中 IPA 及酯类高沸物出现明显的增长, 这对 MTA 浓度的进一步增长产生了限制作用。

参考文献

- [1] 刘彦坤, 王小萍, 罗远芳, 等. 聚氯乙烯环保型增塑剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2016, 27(1): 74-77.
- [2] 汤玉金. 间甲基苯甲酸的制造方法: CN94111311.6 [P]. 1995-11-08.
- [3] Song Y, Hart K T, Dooley K M. Waste-reducing catalytic oxidation of m-xylene to m-toluic acid [J]. *Catalysis Letters*, 2016, 146(7): 1213-1220.
- [4] 张建鹏, 金智超, 赵钟杰, 等. 流场径向分割对鼓泡塔液相返混特性的影响 [J]. *化学反应工程与工艺*, 2021, 37(2): 97-104.
- [5] Stacy C J, Melick C A, Cairncross R A. Esterification of free fatty acids to fatty acid alkyl esters in a bubble column reactor for use as biodiesel [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 124(8): 70-77.
- [6] 鲁志强, 杨丽, 张晨, 等. 微气泡技术在鼓泡塔中的实验研究 [J]. *石油化工*, 2018, 47(7): 676-680.
- [7] 程昊, 严生虎, 张跃, 等. 合成间甲基苯甲酸的微通道连续流工艺 [J]. *化工进展*, 2018, 37(11): 4168-4173.
- [8] 朱益民. 间甲基苯甲酸连续生产工艺: CN105061187A [P]. 2015-11-18.
- [9] 蔡梦云, 王岚, 王龙耀. 气升式多通道膜反应器气促湍动过程的研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(1): 207-210+214.
- [10] Li M, Niu F, Zuo X, *et al.* A spray reactor concept for catalytic oxidation of p-xylene to produce high-purity terephthalic acid [J]. *Chemical Engineering Science*, 2013, 104(Complete): 93-102.
- [11] 陈乙崇. 搅拌设备设计 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 63-72. ■